

(19)



State Committee for Inventions and Discoveries

(11) Publication number: SU 1208765 A1

(46) Date of publication: 19960127

(21) Application number: 3787493

(22) Date of filing: 19840626

(51) Int. Cl: C07C273/18 C07D295/18

(72) Inventor: Shamsutdinov T.M., Kalistratova T.A., Valitov R.B., Simonov V.D.,

(54) METHOD OF OBTAINING PHENOLXYPHENYLCARBAMIDE

(57) Abstract:

The abstract is absent.

(21) Application number: 3787493

(22) Date of filing: 19840626

(51) Int. Cl: C07C273/18 C07D295/18

(56) References cited:

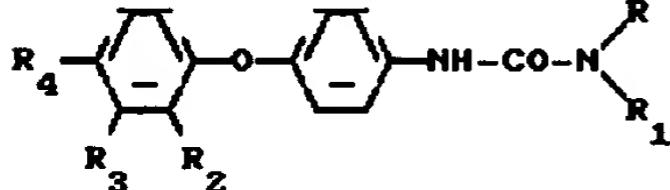
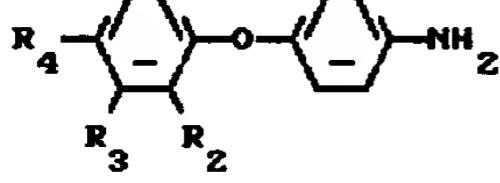
Мельников Н. Н. и др. Химические средства защиты растений (пестициды). Справочник. М.: Химия, 1980. Патент Японии N 54-145636, кл. C 07C 127/19, 1979.

(72) Inventor: Шамсутдинов Т.М., Калистратова Т.А., Валитов Р.Б., Симонов В.Д.,

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОКСИФЕНИЛМОЧЕВИНЫ

(57) Abstract:

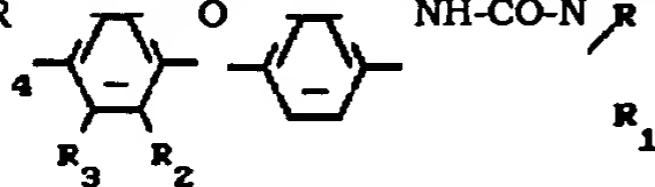
СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОКСИФЕНИЛМОЧЕВИНЫ общей формулы

где R = R₁ = CH₃ или R и R₁ вместе с атомом азота, с которым они связаны, образуют морфолино-, пиперидино-, метилпиперазиновое кольцо; R₂ - H, Cl, CH₃; R₃ - H, Cl;R₄ - H, Cl, OCH₃, взаимодействием производного феноксианилина общей формулыгде R₂, R₃ и R₄ имеют указанные значения с N-содержащим соединением в

среде органического растворителя, отличающийся тем, что, с целью увеличения выхода продукта и упрощения процесса, в качестве N-содержащего соединения используют или диметиламин, или морфолин, или пиперидин, или α-метилпиперазин, в качестве растворителя - хлоруглеводороды и процесс ведут в присутствии сероуглерода при молярном соотношении производного феноксианилина, N-содержащего соединения и сероуглерода, равном 1 : 3 - 3,5 : 1,1, при температуре 95 - 105°C в присутствии катализатора - четвертичного аммониевого основания, гидроксида калия или натрия.

Description [Описание изобретения]:

Предлагается усовершенствованный способ получения производных феноксифенилмочевины общей формулы R



где R=R₁=CH₃ или R и R₁ вместе с атомом азота, с которым

они связаны, образуют морфолино-, пиперидино-, метилпиперазиновое кольцо; R₂-H, Cl, CH₃; R₃-H, Cl; R₄-H, Cl, OCH₃.

Указанные соединения находят широкое применение как гербициды.

Целью изобретения является увеличение выхода продукта и упрощение процесса.

Пример 1. В четырехгорлую реакционную колбу загружают 100 мл тетрахлорэтилена, 23,8 г (0,1 моль) 4-(2-метил-4-хлорфенокси)анилина, 0,2 г гидроксида тетраметиламмония. При умеренном перемешивании (150 об/мин) поднимают температуру до 95°C и одновременно пропускают 13,5 г (0,3 моль) диметиламина и 46,6 г (0,11 моль) сероокиси углерода в течение 50 мин. Затем при этой же температуре дают выдержку 40 мин с одновременной отгонкой избытка диметиламина. В реакционную колбу при работающей мешалке добавляют 100 мл горячей воды (T=60-80°C), перемешивают 5 мин, реакционную массу охлаждают, кристаллы отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат. Получают 30,3 г N-4-(2-метил-4-хлорфенокси)фенил-N¹N¹-диметилмочевины, т.пл. 183-184°C. Выход 99,5% считая на исходный 4-(2-метил-4-хлорфенокси)анилин. Содержание основного вещества 99,6% Пример 2. Реакцию проводят аналогично примеру 1. В 100 мл тетрахлорэтилена растворяют 21,9 г (0,1 моль) 4-(4-метоксифенокси)анилина, 0,2 г 2-оксиэтилтетраметиламмония и при температуре 100°C в раствор пропускают 15,8 г (0,35 моль) диметиламина и 6,6 г (0,11 моль) сероокиси углерода в течение 1 ч. Выдержка 30 мин. Получают 28,5 г N-(4-(4-метоксифенокси)фенил-N¹N¹-диметилмочевины, т.пл. 138-139°C. Содержание основного вещества 99,6% Выход 99,6% считая на исходный 4-(4-метоксифенокси)анилин.

Пример 3. Реакцию проводят аналогично примеру 1. В 100 мл хлорбензола растворяют 25,9 г (0,1 моль) 4-(2,4-дихлорфенокси)анилина, 0,1 г гидроксида натрия и при 105°C в раствор пропускают 13,5 г (0,3 моль) диметиламина и 6,6 г (0,11 моль) сероокиси углерода в течение 50 мин. Выдержка 40 мин. Получают 32,3 г N-4-(2,4-дихлорфенокси)фенил-N¹N¹-диметилмочевины, т.пл. 180-181°C. Выход 99,5% содержание основного вещества 99,5% Пример 4. В 100 мл хлорбензола при комнатной температуре загружают 25,9 г (0,1 моль) 4-(2,4-дихлорфенокси)анилина, 0,1 г гидроксида тетраметиламмония, 26,1 г (0,3 моль) морфолина. При комнатной температуре (15-25°C) пропускают через барботер 6,6 г (0,11 моль) сероокиси углерода в течение 45 мин. Поднимают температуру реакционной массы до 95°C и выдерживают в течение 1,5 ч с одновременной отгонкой избыточного морфолина. Затем реакционную массу разбавляют горячей водой, охлаждают, кристаллы отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат. Получают 33,8 г N-4-(2,4-дихлорфенокси)фенилморфолиномочевины, т.пл. 162-163°C. Содержание основного вещества 99,5% Выход 99,4% Пример 5. В раствор 100 мл хлорбензола, содержащий 22,3 г (0,1 моль) 4-(4-хлорфенокси)анилина и 0,14 г гидроксида калия, нагретый до 100°C, пропускают 13,5 г (0,3 моль) диметиламина и 6,6 г (0,11 моль) сероокиси углерода. Получают 28,7 г N-4-(4-хлорфенокси)фенил-N¹N¹-диметилмочевины, т.пл. 151-152°C. Содержание основного вещества 99,4% выход 99,6% Пример 6. Реакцию проводят аналогично примеру 4. В 100 мл дихлорбензола загружают 25,9 г (0,1 моль) 4-(2,4-дихлорфенокси)анилина, 0,16 г гидроксида тетраметиламмония и 25,5 г (0,3 моль) пиперидина. В течение 50 мин пропускают 6,6 г (0,11 моль) сероокиси углерода. Получают 37,0 г N-4-(2,4-дихлорфенокси)фенилпиперидиномочевины, т.пл. 144-145°C. Содержание основного вещества 99,5% Выход 99,7% Пример 7. Реакцию проводят аналогично примеру 4. В 100 мл дихлорбензола загружают 25,9 г (0,1 моль) 4-(2,4-дихлорфенокси)анилина, 0,13 г гидроксида натрия, 29,7 (0,3 моль) α-метилпиперазина и пропускают 6,6 г (0,11 моль) сероокиси углерода. Получают 36,6 г N-4-(2,4-дихлорфенокси)-фенил-α-метилпиперазинилмочевины, т.пл. 161-162°C. Содержание основного вещества 99,3% выход 98,1% Пример 8. Реакцию проводят аналогично примеру 1. В 100 мл дихлорбензола загружают 25,9 г (0,1 моль) 4-(3,4-дихлорфенокси)анилина, 0,16 г гидроксида натрия. Нагревают до 105°C и пропускают диметиламин в количестве 13,5 г (0,3 моль) и 6,6 г (0,11 моль) сероокиси углерода. Получают 36,8 г N-4-(3,4-дихлорфенокси)фенил-N¹N¹-диметилмочевины, т.пл. 161-162°C (по литературным данным т.пл. 160-162°C, заявка Японии N 53-54681). Содержание основного вещества 99,4% выход 99,4% Пример 9 (сравнительный). Реакцию проводят аналогично примеру 1, но без катализатора. Получают 25,2 г N-4-(2-метил-4-хлорфенокси)фенил-N¹N¹-диметилмочевины с т.пл. 171-176°C. Содержание основного вещества 92,0% Выход 90,0% считая на исходный 4-(2-метил-4-хлорфенокси)анилин.

Пример 10 (сравнительный). Реакцию проводят аналогично примеру 2, но без катализатора.

Получают 25,8 г N-4-(4-метоксифенокси)фенил-N¹N¹-диметилмочевины с т. пл. 130-134°C. Содержание основного вещества 91,8% выход 90,3% считая на исходный 4-(4-метоксифенокси)анилин.

П р и м е р 11 (сравнительный). Реакцию проводят аналогично примеру 4, но в отсутствие катализатора. Получают 30,4 г N-4-(2,4-дихлорфенокси)фенилморфолиномочевины с т.пл. 153-157°C. Содержание основного вещества 90,9% выход 89,5% П р и м е р 12. Реакцию проводят аналогично примеру 1. Загружают 100 мл тетрахлорэтапена, 23,8 г (0,1 моль) 4-(2-метил-4-хлорфенокси)анилина, 0,2 г гидроксида тетраметиламмония и при температуре 95°C пропускают 9 г (0,2 моль) диметиламина и 6,6 г (0,11 моль) сероокиси углерода. Получают 27,8 г N-4-(2-метил-4-хлорфенокси)фенил-N N-диметилмочевины. Выход 91,2% т.пл. 173-176°C, содержание основного вещества 94,0%. Таким образом, снижение мольного соотношения диметиламина и феноксианилина до менее чем 3,0:1 (ниже оптимального) приводит к уменьшению выхода и ухудшению качества продукта.

П р и м е р 13. Реакцию проводят аналогично примеру 1. Загружают 100 мл тетрахлорэтапена, 23,8 г (0,1 моль) 4-(2-метил-4-хлорфенокси)анилина, 0,2 г гидроксида тетраметиламмония и при температуре 95°C пропускают 18 г (0,4 моль) диметиламина и 6,6 г (0,11 моль) сероокиси углерода. Получают 30,8 г N-4-(2-метил-4-хлорфенокси)фенил-N¹N¹-диметилмочевины, т.пл. 183-184°C. Выход 99,6% содержание основного вещества 99,6%. Дальнейшее увеличение мольного соотношения диметиламина и феноксианилина (более 3,5:1) не приводит к увеличению выхода продукта, что неэкономично.

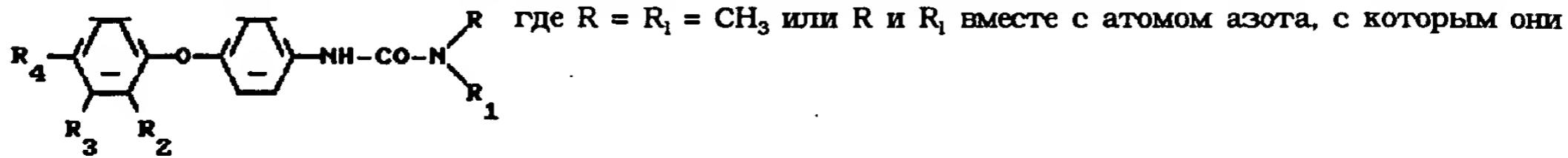
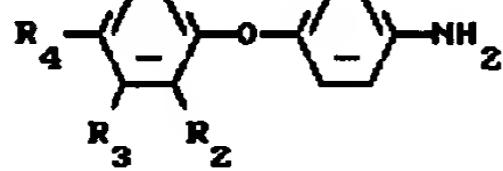
П р и м е р 14. Реакцию проводят аналогично примеру 1. Загружают 100 мл тетрахлорэтапена, 23,8 г (0,1 моль) 4-(2-метил-4-хлорфенокси)анилина, 0,2 г гидроксида тетраметиламмония и при температуре 95°C пропускают 13,5 г (0,3 моль) диметиламина и 6,0 г (0,1 моль) сероокиси углерода. Получают 29,0 г N-4-(2-метил-4-хлорфенокси)фенил N¹ N¹-диметилмочевины, т.пл. 181-183°C. Выход 94,0% содержание основного вещества 99,0%. Снижение мольного соотношения сероокиси углерода и феноксианилина до 1,0:1,0 приводит к снижению выхода продукта.

П р и м е р 15. Реакцию проводят аналогично примеру 1. Загружают 100 мл тетрахлорэтапена, 23,8 г (0,1 моль) 4-(2-метил-4-хлорфенокси)анилина, 0,2 г гидроксида тетраметиламмония и пропускают 13,5 г (0,3 моль) диметиламина и 7,2 г (0,12 моль) сероокиси углерода. Получают 30,7 г N-4-(2-метил-4-хлорфенокси)-фенил-N¹ N¹-диметилмочевины. Выход 99,5% Содержание основного вещества 99,6%. Увеличение мольного соотношения сероокиси углерода и феноксианилина до 1,0:1,2 не приводит к увеличению выхода продукта, что нецелесообразно. Данные приведены в таблице.

Предложенный способ позволяет увеличить выход целевого продукта до 98,1-99,6% при содержании основного вещества 99,3-99,6%. Данный способ является более простым, так как не требует использования реагентов, получение которых связано с применением фосгена, жестких условий (150-170°C, давление 30-50 атм), а выделение является трудноосуществимым (необходимость спецоборудования).

Claims [Формула изобретения]:

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОКСИФЕНИЛМОЧЕВИНЫ общей формулы

связаны, образуют морфолино-, пиперидино-, метилпиперазиновое кольцо; R_2 - H, CL, CH_3 ; R_3 - H, CL; R_4 - H, CL, OCH_3 , взаимодействием производного феноксианилина общей формулы
где R_2 , R_3 и R_4 имеют указанные значения с N-содержащим соединением в

среде органического растворителя, отличающийся тем, что, с целью увеличения выхода продукта и упрощения процесса, в качестве N-содержащего соединения используют или диметиламин, или морфолин, или пиперидин, или α -метилпиперазин, в качестве растворителя - хлоруглеводороды и процесс ведут в присутствии сероуглерода при молярном соотношении производного феноксианилина, N-содержащего соединения и сероуглерода, равном 1 : 3 - 3,5 : 1,1, при температуре 95 - 105°C в присутствии катализатора - четвертичного аммониевого основания, гидроксида калия или натрия.

Drawing(s) [Чертежи]:

Пример	Мольное соотноше- ние феноксиани- лин:вторичный амин: сероокись углерода	Наличие катализато- ра, %	Выход продукта реак- ции, мас. %
1	1:3:1,1	0,1	99,5
2	1:3,5:1,1	0,1	99,6
3	1:3:1,1	0,1	99,5
4	1:3:1,1	0,1	99,4
5	1:3:1,1	0,1	99,4
6	1:3:1,1	0,1	99,7
7	1:3:1,1	0,1	98,1
8	1:3:1,1	0,1	99,4
9	1:3:1,1	-	90,0
10	1:3,5:1,1	-	90,3
11	1:3:1,1	-	89,5
12	1:2:1,1	0,1	91,2
13	1:4:1,1	0,1	99,6
14	1:3:1,0	0,1	94,0
15	1:3:1,2	0,1	99,5